

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-326456

(43)Date of publication of application : 12.11.2002

(51)Int.Cl.

B41M 5/26

B05D 7/00

B05D 7/24

(21)Application number : 2001-131169

(71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 27.04.2001

(72)Inventor : OKADA KIYOMI

## (54) HEAT-SENSITIVE RECORDING MEDIUM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a heat-sensitive recording medium having a high gloss, no decrease in whiteness and preservability and having excellent mechanical suitability and image quality at the time of printing.

SOLUTION: The heat-sensitive recording medium comprises a heat-sensitive recording layer and a protective layer sequentially provided on a support in such a manner that the surface of the protective layer of a wet state is pressure contacted with a metal drum and dried. In this medium, 1 to 15 wt.% of a lubricant to the overall solid amount of the protective layer is contained in a protective layer coating liquid, the pH of the coating liquid is set to 6 to 8.5, and the temperature of the drum is set to 35 to 95° C.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-326456

(P 2 0 0 2 - 3 2 6 4 5 6 A)

(43) 公開日 平成14年11月12日 (2002.11.12)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
B41M 5/26		B05D 7/00	F 2H026
B05D 7/00		7/24	303 E 4D075
7/24	303	B41M 5/18	E
			101 E

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2001-131169 (P 2001-131169)	(71) 出願人	000122298 王子製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目7番5号
(22) 出願日	平成13年4月27日 (2001.4.27)	(72) 発明者	岡田 きよみ 兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 王子 製紙株式会社尼崎研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱記録体

(57) 【要約】

【課題】 高光沢で、白色度や保存性の低下がなく、機械適性および印字時の画質に優れた感熱記録体を提供する。

【解決手段】 支持体上に感熱記録層および保護層を順次設けた後、湿润状態にある保護層面を金属ドラムに圧接、乾燥した感熱記録体において、保護層塗液中に滑剤を保護層の全固形量に対し1~15重量%含有させ、かつ、保護層塗液のpHを6~8.5とし、金属ドラム温度を35~95℃とした感熱記録体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上に感熱記録層および保護層を順次設けた後、湿潤状態にある保護層面を金属ドラムに圧接、乾燥した感熱記録体において、保護層塗液中に滑剤を保護層の全固形量に対し1～15重量%含有させ、かつ、保護層塗液のpHを6～8.5とし、金属ドラム温度を35～95℃としたことを特徴とする感熱記録体。

【請求項2】滑剤としてアルキルリン酸エステル誘導体を保護層の全固形量に対し0.5～3.5重量%含有させ、75度光沢度を90%以上とした請求項1記載の感熱記録体。

【請求項3】保護層塗液の塗布前の透気度が100～5000秒である請求項1または2記載の感熱記録体。

【請求項4】感熱記録層と保護層の間に中間層を設け、中間層および保護層のいずれにも滑剤を含み、保護層の滑剤の含有量が中間層より多い請求項1～3記載の感熱記録体。

【請求項5】保護層のバインダー成分が、疎水性高分子あるいは変性ポリビニルアルコールである請求項1～4記載の感熱記録体。

【請求項6】保護層の塗工量が0.5～2g/m<sup>2</sup>である請求項1～5記載の感熱記録体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱による発色反応を利用した感熱記録体に関するものであり、特に、光沢が高く、印字時の画質に優れ、感度に優位な感熱記録体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、無色ないし淡色のロイコ染料と呈色剤との発色反応を利用した感熱記録体は良く知られている。かかる感熱記録体は比較的安価であり、また記録機器がコンパクトで、かつその保守も比較的容易であるため、ファクシミリや各種計算機等の記録媒体としてのみならず、ラベル用の記録媒体にも使用されている。特に近年、このような感熱記録方式を用いるファクシミリ・プリンターの装置の改良が進み、従来は困難とされていた高速記録が可能となっている。このような機器の高速化に伴いそれに使用される感熱記録体も記録感度の一層の向上が要求され、これに関する多くの提案がなされている。

【0003】更に、これに加えて記録した場合に均一に発色をし、高品位な画像が得られる感熱記録体が要請されている。ところが一般に採られている感熱記録体の製造方法としては、紙、合成樹脂シートのような基材に感熱塗液をエアナイフコーター、ブレードコーター等により塗布乾燥し、スーパーカレンダー掛け処理し平滑化する方法が採られるが、このような製造方式では、前記したような均一な発色をし、高品位の画像が得られる感熱記録体を得ることは困難である。

【0004】そこで記録感度及び画質を向上させる方法として最上層の均一性を高め、感熱ヘッドとの密着を高める方法として、キャストコート法が考えられ、この方法では、湿潤状態の最上層を、均一面の金属ドラムに圧接して乾燥させるため、感熱記録体の表面は、非常に均一性の高いものとなり、さらに、一般の塗工法では得られないほどの高光沢を有する感熱記録体が得られる。

【0005】一方、キャストコート法で感熱記録体を製造しようと試みた場合、金属ドラムの表面温度は方法によって多少差はあるものの通常100℃前後から120℃程度と高温であることから、加熱された金属ドラムに圧着される乾燥工程において染料前駆体と顔色剤とが反応してしまい、白紙である部分が発色するいわゆる地色発色が生じるおそれがある。

【0006】さらに、キャストコート法の場合、湿潤塗工層に含まれる水分は基材を通して非塗工面側から蒸発する必要があり、塗工層表面或いは紙匹の両面から水分が蒸発し得る一般の塗工方法と比較して、特に、感熱層より上の層をキャストコート法により製造する場合は、キャスト塗料のpHや材料にも注意が必要である。pHが高すぎる場合は、保存性の低下を招く恐れがあったり、低すぎる場合は、地肌かぶりとなる場合がある。さらには、現在使用しているものの中には、高すぎたり、低すぎるpH領域、ドラム温度で分解しやすい発色物質もあり、発色濃度や保存性に大きく影響する。

【0007】一方、キャストコート法によって製造された感熱記録体は、均一性が高く、高平滑となる反面、機械適性がわるくなり、通紙時にスティッキング現象が生じ易い。従来、これらの欠点を解決できないために、キャストコート法による感熱記録体の製造はなされても、事実上、使用は難しかった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高光沢で、白色度や保存性の低下がなく、機械適性および印字時の画質に優れた感熱記録体を提供することにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、支持体上に感熱記録層および保護層を順次設けた後、湿潤状態にある保護層面を金属ドラムに圧接、乾燥した感熱記録体において、保護層塗液中に滑剤を保護層の全固形量に対し1～15重量%含有させ、かつ、保護層塗液のpHを6～8.5とし、金属ドラム温度を35～95℃としたことを特徴とする感熱記録体である。本発明は、滑剤としてアルキルリン酸エステル誘導体を保護層の全固形量に対し0.5～3.5重量%含有させ、75度光沢度を90%以上とした感熱記録体に係る。本発明は、保護層塗液の塗布前の透気度が100～5000秒である感熱記録体に係る。本発明は、感熱記録層と保護層の間に中間層を設け、中間層および保護層のいずれにも滑剤を含み、保護層の滑剤の含有量が中間層より多い感熱記録体に係

る。本発明は、保護層のバインダー成分が、疎水性高分子あるいは変性ポリビニルアルコールである感熱記録体に係る。本発明は、保護層の塗工量が $0.5 \sim 2 \text{ g/m}^2$ である感熱記録体に係る。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、湿潤状態の保護層を金属ドラムに圧接、乾燥し、キャスト仕上げした感熱記録体において、保護層中に滑剤を保護層中の全固形に対して $1 \sim 15$ 重量%含有させ、且つ、保護層塗液のpHが $6 \sim 8.5$ とし、キャスト仕上げ時の金属ドラム温度を $35 \sim 95^\circ\text{C}$ にすることによって、白色度や保存性の低下がなく、機械適性および印字時の画質に優れた感熱記録体が得られるものである。pHが6以下であるとカブリが悪く、pH $8.5$ 以上であると保存性が悪くなる。また、キャスト仕上げ時の金属ドラム温度が $35^\circ\text{C}$ 以下だと操作性が悪く、 $95^\circ\text{C}$ 以上だとカブリが悪い。

【0011】本発明において、保護層中に滑剤として、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アミド、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪酸化合物、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス、アルキルリン酸エステル誘導体等が用いられる。これらの化合物は単独で使用することもできるが、併用使用することもできる。特に、アルキルリン酸エステル誘導体は、他の滑剤と併用することで、より好ましい結果が得られる。アルキルリン酸エステル誘導体の中でも、炭素数14以上のアルキル基を有するもの、またはその塩が望ましく、塩類としてはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、炭素数が $1 \sim 20$ までの第1アミン、第2アミン、第3アミンのアミン塩等を挙げることができる。これらは、感熱記録体の機械適性を改善するだけでなく、離型性や光沢度の向上のためにもより大きな効果がある。アルキルリン酸エステル誘導体を併用使用することによってより光沢、品質のバランスのとれた感熱記録体が得られる。アルキルリン酸エステル誘導体は、上記滑剤と併用使用するとき、保護層の全固形量に対して、 $0.5 \sim 3.5$ 重量%含有させるのが好ましい利用形態である。保護層中の滑剤量は、保護層の全固形に対して $1 \sim 15$ 重量%、好ましくは $3 \sim 13$ 重量%の間で調整される。使用量が1重量%以下の場合、機械走行性が悪く、15重量%以上の場合、ヘッド粕、尾引きの原因になる。本発明において使用される、キャスト仕上げ方法とは、塗被層が流動性をもっている間に、直ちに金属ドラム表面に圧接して乾燥する方法（ウェットキャスト法）や、保護層塗液を塗布した後、この塗被層を湿潤状態のまま凝固作用をもつ液の入った浴槽中に通してゲル化した後、金属ドラム表面に圧接して乾燥する方法（ゲル化キャスト法）、あるいは保護層塗液を塗布した後、一旦乾燥し再び湿潤液で該塗被層を湿潤、軟化した後に、金属ドラム表面に圧接して乾燥する方法（リウエットキャスト

法）等、要するに水を含んで湿潤、可塑状態にある間に金属ドラム表面に圧接して乾燥する、所謂、キャスト仕上げ方法が本発明に適用し得るものである。ここでいう金属ドラムは、例えば表面がクロムメッキされた鏡面光沢を有する金属ドラム等が用いられる。

【0012】キャストコート法において、一般に、操業性を上げる為には、透気度の低いキャスト前紙を用いた方が、水分の蒸発に有利である。しかし、透気度の低いものから得られた感熱記録体は、見かけ上高品質ではあるが、印字した際、発色ムラが見られる。したがって、保護層塗布前の透気度が $100 \sim 5000$ 秒であることは、より好ましい利用形態である。保護層塗布前の透気度を $100 \sim 5000$ 秒にするには、原紙を含む各層の材料、配合比率、塗工量、粒子径、等によって調整される。透気度が $100$ 秒以下の場合には保護層の塗布、乾燥の際、面が荒れやすい。透気度が $5000$ 秒以上の場合には、乾燥に時間がかかり、操作性が悪い。

【0013】さらに、キャスト工程の操業性を上げる為に、保護層の塗布量をさげるため、あるいは、さらに保存性を向上させるため等の目的から、感熱記録層と保護層の間に中間層を設けることも好ましく、機械適性の向上のためには、中間層および保護層のいずれにも滑剤を含み、滑剤の含有量は保護層の方が中間層に比べて多いことが好ましい。

【0014】一方、キャスト工程での離型性、および感熱記録体の保存性において、保護層のバインダー成分として疎水性高分子あるいは、変性ポリビニルアルコールを用いるのが好ましい。さらに、これらのバインダー成分に硬化剤を併用することで効果の向上をはかることも可能である。

【0015】また、保護層をキャストコート法によって形成することによってより均一な表面が形成されるため、通常の保護層の塗工にくらべて少量の塗工量で十分保護層の効果が得られる。したがって感度も向上する利点がある。保護層の望ましい塗工量としては、 $0.3 \sim 6 \text{ g/m}^2$ 、より望ましくは、 $0.5 \sim 2 \text{ g/m}^2$ である。 $0.3 \text{ g/m}^2$ 以下では、保護層としての効果が少なく、 $6 \text{ g/m}^2$ 以上では、感度低下、操作性低下をきたす。

【0016】次に、各層の具体的形態を示すと、まず、支持体としては、例えば上質紙、一部のプラスチックフィルム、合成紙、不織布等水蒸気が通過でき得るものであればよい。上質紙であれば、pHはやや酸性のものが望ましい。支持体上には、下塗り層を設けてもよく、原紙面の凹凸を画質に反映しないという意味において、望ましい利用形態の一つである。

【0017】下塗り層用塗液中には、水溶性接着剤を使用することができる。かかる接着剤としては、例えば、部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール、アセトアセチル基変性ポリビニルアルコ

ール、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、デンプン、酸化デンプン、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアゴム、ジイソブチレン-無水マレイン酸共重合体塩、スチレン-無水マレイン酸共重合体塩、エチレン-アクリル酸共重合体塩、スチレン-アクリル酸共重合体塩、アクリル樹脂系ラテックス、ウレタン樹脂系ラテックス、スチレンとブタジエンラテックス、アクリロニトリルを含有するスチレンとブタジエンラテックス、等が挙げられる。接着剤の使用量としては、下塗り層の全固形量に対して、4~30重量%、好ましくは、6~25重量%程度である。

【0018】下塗り層中に、使用される顔料としては、例えば、二次凝結された軽質炭酸カルシウム、焼成カオリン、焼成クレイ、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、無定形シリカ、各種有機顔料、中空粒子、発泡粒子、有機カプセル等が挙げられる。なかでも、焼成カオリン、焼成クレイ及び無定形シリカは断熱性と圧縮弾性に優れている為、最も好ましく使用される。また、有機顔料から作られる層も組み合わせによっては、断熱性と圧縮弾性に優れているため、好ましく使用される。なお、これらの顔料は二種以上の併用も勿論可能である。

【0019】下塗り層は、水を媒体とし、例えば、特定の接着剤、顔料、および必要により添加される助剤とを混合攪拌して得られる下塗り層用塗液を支持体上に塗布乾燥することにより形成される。

【0020】下塗り層用塗液中に添加し得る助剤としては、例えば、耐水化剤、分散剤、消泡剤、着色染料、蛍光染料が挙げられる。

【0021】下塗り層用塗液は、例えば、エアークーティング、ロールコーティング、バーコーティング、ダイコーティング、ピュアブレードコーティング、ペントブレードコーティング、ロッドブレードコーティング、カーテンコーティング等の公知の塗工方式より支持体上に乾燥後の塗布量が5~20 g/m<sup>2</sup>、好ましくは7~15 g/m<sup>2</sup>程度となるように塗布される。

【0022】感熱記録層は、支持体上または下塗り層上に形成することにより製造されるが、本発明において感熱記録層に含有されるロイコ染料と呈色剤としては各種のものが使用できる。かかるロイコ染料としては、例えば、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1,2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ブチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ

(n-ペンチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-オ-クロロアニリノフルオラン、3-ビベリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-p-トリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-シクロヘキシル-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-(β-エトキシエチル)アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-(γ-クロロプロピル)アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン、3-N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-(N-イソアミル-N-エチル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等が挙げられる。

【0023】呈色剤としては、例えば、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3,3'-ジアリル-4,4'-ジビトロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-ベンジルオキシジフェニルスルホン、3,4-ジヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,4-ビス[α-メチル-α-(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン等のフェノール性化合物、N,N'-ジ-m-クロロフェニルチオウレア等のチオ尿素化合物、4,4'-ビス(p-トリルスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、N-(p-トリルスルホニル)カルバモイル酸-p-ベンジルオキシフェニルエステル、N-(o-トリル)-p-トリルスルホアミド、N-(p-トリルスルホニル)-N'-(p-トリル)尿素等の分子内に-SO<sub>2</sub>NH-結合を有するもの、p-クロロ安息香酸亜鉛、4-[2-(p-メトキシフェノキシ)エチルオキシ]サリチル酸亜鉛、4-[3-(p-トリルスルホニル)プロピルオキシ]サリチル酸亜鉛、5-[p-(2-p-メトキシフェノキシエトキシ)クミル]サリチル酸亜鉛等の芳香族カルボン酸の亜鉛等が挙げられる。

【0024】感熱記録層中に含有されるロイコ染料と呈色剤の使用比率については、特に限定するものではないが、一般にロイコ染料1重量部に対して呈色剤は、0.5~10重量部、好ましくは1~5重量部程度である。

【0025】更に、感熱記録層中には記録感度を高め

るための増感剤、および記録部の経時的な保存性を高めるための保存性改良剤を含有させることもできる。かかる増感剤の具体例として、例えば、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、テレフタル酸ジベンジル、テレフタル酸ジメチル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、2-ナフチルベンジルエーテル、m-ターフェニル、p-ベンジルビフェニル、p-トリルビフェニルエーテル、ジ(p-メトキシフェノキシエチル)エーテル、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジ(4-メチルフェノキシ)エタン、1,2-ジ(4-メトキシフェノキシ)エタン、1,2-ジ(4-クロロフェノキシ)エタン、1,2-ジフェノキシエタン、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-(3-メチルフェノキシ)エタン、p-メチルチオフェニルベンジルエーテル、1,4-ジ(フェニルチオ)ブタン、p-アセトトルイジド、p-アセトフェネチジド、N-アセトアセチル-p-トリルイジン、ジ(β-ビフェニルエトキシ)ベンゼン、p-ジ(ビニルオキシエトキシ)ベンゼン、1-イソプロピルフェニル-2-フェニルエタン、2-ナフチルベンジルエーテル、シュウ酸ジ-p-クロロベンジルエステル、シュウ酸ジ-p-メチルベンジルエステル、シュウ酸ジベンジルエステル等の熱可融性有機化合物が挙げられる。

【0026】また、保存性改良剤の具体例として、例えば、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン等のヒンダードフェノール化合物、1,4-ジグリシジルオキシベンゼン、4,4'-ジグリシジルオキシジフェニルスルホン、4-ベンジルオキシ-4'-(2-メチルグリシジルオキシ)ジフェニルスルホン、テレフタル酸ジグリシジル、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等のエポキシ化合物、N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェイトのナトリウムまたは多価金属塩、ビス(4-エチレンジイミノカルボニルアミノフェニル)メタン等が挙げられる。増感剤および保存性改良剤の使用量は特に限定されないが、呈色剤1重量部に対して各々4重量部以下で調節するのが望ましい。さらには、こういった、増感剤および保存性改良剤を第2下塗り層に加えることによって、多少の感度の向上、保存性の改良効果も得られる。

【0027】感熱記録層は、一般に水を分散媒体とし、ロイコ染料、呈色剤、および必要により増感剤などをボ

ールミル、アトライター、サンドミルなどの攪拌・粉碎機によりそれぞれの平均粒子径が2μm以下となるように微分散した後、接着剤を添加して調製された感熱記録層用塗液を下塗り層上に塗布乾燥して形成される。

【0028】感熱記録層用塗液に添加される接着剤の具体例としては、例えば、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、アラビアガム、完全(部分)ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール、ケイ素変性ポリビニルアルコール、ジイソブレン・無水マレイン酸共重合体塩、スチレン・無水マレイン酸共重合体塩、エチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・アクリル酸共重合体塩、スチレン・ブタジエン系ラテックス、アクリル系ラテックス、ウレタン系ラテックス等が挙げられる。接着剤の使用量としては、感熱記録層の全固形量に対して5~40重量%程度である。

【0029】さらに、感熱記録層用塗液中には、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、無定形シリカ、焼成カオリン、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、尿素・ホルマリン樹脂フィラー等の顔料、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等の滑剤、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステル・ナトリウム等の界面活性剤、および着色染料、蛍光染料、耐水化剤等の助剤を添加することもできる。

【0030】感熱記録層用塗液は、例えば、バーコーティング、エアナイフコーティング、ロッドブレードコーティング、ピュアーブレードコーティング、ペントブレードコーティング、ショートドゥエルコーティング、マイクログラビアコーティング、ダイコーティング、カーテンコーティング等の公知の塗工方法により第2下塗り層上に乾燥後の塗布量が2~20g/m<sup>2</sup>、好ましくは3~15g/m<sup>2</sup>程度となるように塗布される。

【0031】本発明では、保護層中に滑剤を用いるが、滑剤としては、前記したように、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アミド、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪酸化合物、ポリエチレンワックス、カルナバロウ、パラフィンワックス、エステルワックス、アルキルリン酸エステル誘導体等が用いられる。これらの化合物は単独で使用することもできるが、併用使用することもできる。特に、アルキルリン酸エステル誘導体は、他の滑剤と併用することで、より好ましい結果が得られる。アルキルリン酸エステル誘導体の中でも、炭素数14以上のアルキル基を有するもの、またはその塩が望ましく、塩類としてはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、炭素数が1~20までの第1アミン、第2アミン、第3アミンのアミン塩等を挙げ

ることができる。これらは、感熱記録体の機械適性を改善するだけでなく、離型性や光沢度の向上のためにもより大きな効果がある。アルキルリン酸エステル誘導体を併用使用することによってより光沢、品質のバランスのとれた感熱記録体を得られる。アルキルリン酸エステル誘導体は、上記滑剤と併用使用するとき、保護層の全固形量に対して、0.5～3.5重量%含有させるのが好ましい利用形態である。保護層中の滑剤量は、保護層の全固形に対して1～15重量%、好ましくは3～13重量%の間で調整される。使用量が1重量%以下の場合、機械走行性が悪く、15重量%以上の場合、ヘッド粘、尾引きの原因になる。

【0032】保護層用のバインダーとしては、例えば、完全ケン化または部分ケン化ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールとジケテンを反応させる等によってアセトアセチル基を導入したアセトアセチル化ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールとフマル酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水イタコン酸等の多価カルボン酸との反応物、あるいはこれらの反応物のエステル化物、さらには酢酸ビニルとマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、アクリル酸、メタアクリル酸等のエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体のケン化物として得られるカルボキシ変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニルとエチレンスルホン酸、アリスルホン酸等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩との共重合体のケン化物として得られるオレフィン変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニルとアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類との共重合体のケン化物として得られるニトリル変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニルとアクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類との共重合体をケン化して得られる変性ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン等のプロテイン、アラビアゴム、酸化澱粉、エーテル化澱粉、ジアルデヒド澱粉、エステル化澱粉等の澱粉類、スチレン-ブタジエン共重合体エマルジョン、アクリル系エマルジョン、スチレン-アクリル共重合体エマルジョン、酢酸ビニル-塩化ビニル-エチレン共重合体エマルジョン、メタクリレート-ブタジエン共重合体エマルジョン等が挙げられる。これらの材料の中でも特に各種変性ポリビニルアルコール、疎水性高分子エマルジョンが好ましい。

【0033】さらに保護層を形成する塗液中には、グリオキザール、メチロールメラミン、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ソーダ、塩化第二鉄、塩化マグネシウム、硼酸、塩化アンモニウム等の硬化剤を添加してもよい。

【0034】また保護層を形成する塗液中には、顔料を添加することができる。顔料の具体例としては、例え

ば、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化チタン、二酸化珪素、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、タルク、カオリン、クレイ、焼成クレイ、コロイダルシリカ等の無機顔料、スチレンマイクロボール、ナイロンパウダー、ポリエチレンパウダー、尿素・ホルマリン樹脂フィラー、生澱粉粒等の有機顔料等が挙げられる。なお、その使用量については一般に樹脂成分100重量部に対して5～900重量部、好ましくは50～600重量部程度の範囲で配合されるのが好ましい。保護層を形成する塗液中には、ジオクチルスルフォコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステル・ナトリウム塩、アルギン酸塩、脂肪酸金属塩等の界面活性剤、ベンゾフェノン系、トリアゾール系等の紫外線吸収剤、消泡剤、蛍光染料、着色染料等の各種助剤を適宜添加することもできる。

【0035】保護層を形成するための塗液は、一般に水性系塗液として調製され、上記の材料を用いて、pHが6～8.5になるように調整される。その際、必要に応じてミキサー、アトライター、ボールミル、ロールミル等の混合・攪拌機によって十分混合分散される。

【0036】調製された保護層塗液は、感熱記録層の上に塗布・乾燥後が0.3～6g/m<sup>2</sup>、より好ましくは、0.5～2g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、塗布液が湿潤状態にある間に、35～95℃の金属ドラム表面に圧接して乾燥して感熱記録体を得る。

【0037】また本発明は、支持体の少なくとも片面上に、少なくとも、感熱記録層および保護層を設けるものであり、支持体の片面に限られるものではない。

【0038】また、必要に応じて感熱記録層と保護層の間に印字の保存性を高めるための中間層を設ける。滑剤は、主に機械走行性などで、より表面にあることが望ましく、滑剤の量は中間層より保護層の方が多いた方が好ましい。

【0039】また、必要に応じて感熱記録体の裏面側にも保護層と同様のコート層を設けることによって一層保存性を高めることも可能である。さらに、各層形成後にスーパーキャレンダー等で平滑化処理したり、あるいは記録体裏面に粘着剤処理を施し、粘着ラベルに加工する等、感熱記録体製造分野における各種の公知技術が必要に応じて付加し得るものである。

【0040】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。なお、例中の「部」及び「%」は特に断らない限りそれぞれ「重量部」及び「重量%」を示す。

【0041】実施例1

(下塗り層用塗液の調製) 焼成カオリン(商品名:アンシレックス、EC社製)70部、固形濃度48%のSBRラテックス(商品名:L-1571、旭化成(株))

製) 30部、カルボキシメチルセルロースの5%水溶液20部、ポリアクリル酸ナトリウムの40%水溶液2部および水100部からなる組成物を混合攪拌して下塗り層用塗液を得た。

【0042】(A液調製) 3-ジ(n-ブチル)アミノ-6-メチル-7-アリニノフルオラン40部、スルホン変性ポリビニルアルコールの20%水溶液20部、及び水40部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.0 $\mu$ m以下になるまで粉碎してA液を得た。

【0043】(B液調製) シュウ酸ジ-p-メチルベンジルエステル40部、スルホン変性ポリビニルアルコールの20%水溶液20部、及び水40部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.5 $\mu$ m以下になるまで粉碎してB液を得た。

【0044】(C液調製) 2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン40部、スルホン変性ポリビニルアルコールの20%水溶液20部、及び水40部からなる組成物をサンドミルで平均粒子径が1.5 $\mu$ m以下になるまで粉碎してC液を得た。

【0045】(感熱記録層用塗液の調製) A液25部、B液30部、C液40部、水酸化アルミニウム30部、ステアリン酸亜鉛の30%分散液10部、パラフィンワックスの30%分散液10部、ポリビニルアルコール(商品名:PVA110、(株)クラレ製)の15%水溶液20部、SBRラテックス(L-1537、固形分50%、旭化成(株)製)20部および水70部からなる組成物を混合攪拌して感熱記録層用塗液を得た。

【0046】(保護層用塗液の調製) カオリン(商品名:UW-90、エンゲルハード社製)55部、シリカ5部、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール(商品名:ゴーセファイマーZ-200、固形分10%、日本合成化学工業(株)製)300部、ステアリン酸エステルカリウム塩(商品名:ウーボール1800、固形分35%、松本油脂製薬(株)製)7部、ステアリン酸亜鉛(商品名:F-930、固形分35%、中京油脂(株)製)10部、グリオキサール40%水溶液1部および水20部とを混合し、保護層用塗液を得た。pHは、7.5であった。

【0047】(感熱記録体の作製) 70g/m<sup>2</sup>の上質紙の片面に、下塗り層用塗液、感熱記録層用塗液をそれぞれ乾燥後の塗布量がそれぞれ9.0g/m<sup>2</sup>、5.5g/m<sup>2</sup>となるようにベントブレードコーター、バーコーターで塗布・乾燥した後、保護層塗液を乾燥後の塗布量が1.5g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、塗工層が湿潤状態にあるうちに70℃に加熱されたキャストドラムに圧着し、乾燥した後、感熱記録体を得た。

#### 【0048】実施例2

実施例1の(感熱記録層用塗液の調製)(C液)において、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの代わりにN-p-トルエンスルホン-N'-3-(p-  
50

ルエンスルホンニルフェノキシ)フェニルウレアを使用した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0049】実施例3

実施例1の(保護層層用塗液の調製)において、ステアリン酸エステルカリウム塩7部を1部にした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 実施例4

実施例1の(保護層層用塗液の調製)において、ステアリン酸エステルカリウム塩7部を15部にした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0050】実施例5

実施例1の(感熱記録層塗液の作製)において、SBRラテックス20部を5部にした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0051】実施例6

実施例1の(感熱記録体の作製)において、感熱記録層と保護層の間に下記の間層を塗布・乾燥後の塗布量が1.5g/m<sup>2</sup>となるように設けた以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0052】(中間層用塗液の調製) カオリン(UW-90、エンゲルハード社製)55部、スチレン-アクリル共重合体エマルジョン(商品名:モビニール8201、固形分45%、ヘキスト合成化学工業(株)製)60部、ステアリン酸亜鉛(商品名:F-9301、固形分35%、中京油脂(株)製)5部および水20部とを混合し、中間層用塗液を得た。

#### 【0053】実施例7

実施例1の(保護層塗液の調整)において、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール(商品名:ゴーセファイマーZ-200、固形分10%、日本合成化学工業(株)製)300部の代わりにアクリルエマルジョン(商品名:バリアスターB-1000、固形分40%、三井化学8株)製)75部を用い、グリオキサール40%水溶液1部を0部にした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。pHは、7.8であった。

#### 【0054】実施例8

実施例1の(保護層塗液の調整)において、アセトアセチル変性ポリビニルアルコール(商品名:ゴーセファイマーZ-200、固形分10%、日本合成化学工業(株)製)300部の代わりに酸化澱粉(商品名:エースA、固形分15%、王子コンスターチ(株)製)150部とカルボキシメチル化セルロース(商品名:AGガム、固形分10%、第一工業製薬(株)製)75部を用い、グリオキサール40%水溶液1部を0部にした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。pHは、7.5であった。

#### 【0055】実施例9

実施例1の(感熱記録体の作製)において、保護層の塗工量1.5g/m<sup>2</sup>を0.4g/m<sup>2</sup>にした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。



## 【0056】実施例10

実施例1の(感熱記録体の作製)において、保護層の塗工量 $1.5\text{ g/m}^2$ を $3.0\text{ g/m}^2$ にした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

## 【0057】実施例11

実施例1の(感熱記録体の作製)において、保護層塗液を乾燥後の塗布量が $1.5\text{ g/m}^2$ となるように塗布・乾燥した後、下記の再湿液で、湿潤させ、湿潤状態にあるうちに $70^\circ\text{C}$ に加熱されたキャストドラムに圧着し、乾燥した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

(再湿液の調製) ヘキサメタリン酸ナトリウム：硫酸亜鉛＝1：1を0.2%含有する再湿液を調製した。

## 【0058】実施例12

実施例1の(感熱記録体の作製)において、保護層塗液を乾燥後の塗布量が $1.5\text{ g/m}^2$ となるように塗布し、湿潤状態にあるうちに下記の凝固液で凝固処理し、流動性を失った塗工層を $70^\circ\text{C}$ に加熱されたキャストドラムに圧着し、乾燥した以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

(凝固液の調整) 蟻酸カルシウムを8%含有する凝固液を調製した。

【0059】比較例1 実施例1の(感熱記録体の作製)において、保護層塗液を乾燥後の塗布量が $1.5\text{ g/m}^2$ となるように塗布・乾燥した後、キャスト処理をしなかった以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

## 【0060】比較例2

実施例1の(感熱記録体の作製)において、キャストドラムの温度を $30^\circ\text{C}$ にした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

## 【0061】比較例3

実施例1の(感熱記録体の作製)において、キャストドラムの温度を $100^\circ\text{C}$ にした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

## 【0062】比較例4

実施例1の(保護層用塗液の調製)において、pH調整剤(酢酸)を用いてpHを5にした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

## 【0063】比較例5

実施例1の(保護層用塗液の調製)において、pH調整剤(水酸化ナトリウム)を用いてpHを9にした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

## 【0064】比較例6

実施例1の(感熱記録層用塗液の調製)(C液)において、2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの代わりにN-p-トルエンスルホニル-N'-3-(p-トルエンスルホニルフェノキシ)フェニルウレアを用い、(保護層用塗液の調製)において、pH調整剤(水酸化ナトリウム)を用いてpHを9にした以外は、実施例1

と同様にして感熱記録体を得た。

## 【0065】比較例7

実施例1の(保護層層用塗液の調製)において、ステアリン酸亜鉛10部を0部にし、ステアリン酸エステルカリウム塩7部を1.5部にした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

## 【0066】比較例8

実施例1の(保護層層用塗液の調製)において、ステアリン酸亜鉛10部を45部にした以外は、実施例1と同様にして感熱記録体を得た。

【0067】かくして得られた各感熱記録体について、以下の品質試験を行い、その結果を表1に示した。

(1) 保護層塗液塗布前の王研式透気度を測定した。

【0068】(2) 記録濃度各感熱記録体を感熱記録シミュレーター(商品名：TH-PMD, 大倉電気(株)製)によって画像記録を行い、未印字部(○)、印加エネルギー $0.15$ および $0.25\text{ mJ/dot}$ における記録像の発色濃度をマクベス濃度計(商品名：RD-914R型, マクベス社製)でビジュアルモードにて測定した。

【0069】(3) 印字部の画質を下記のように、目視評価した。

◎：画像にまったくざらつきがなく、非常になめらかである。

○：画像にざらつきがなく、なめらかである。

△：画像にほとんどざらつきがなく、ややなめらかである。

×：画像にざらつきがあり、白抜けが多い。

【0070】(4) 最高発色濃度部の印字保存性を下記のように評価した。

耐可塑性：ラップフィルムにサンプルを包み、 $40^\circ\text{C}$ の乾燥機の中に24時間放置する。

耐湿保存性： $40^\circ\text{C}$ 90%下に24時間放置する。

それぞれの条件下で、初期の濃度に対する印字の残存率(マクベス濃度計にて測定)を求める。

## 【0071】(5) 機械適性

感熱記録体をプリンター(サトーラベルプリンターDT-310：(株)サトー製)で印字した際の通紙性を目視評価する。

○：なめらかで印字時の音も静かである。

△：やや印字にみだれがあり、音もやや大きい。

×：印字にみだれがあり、音が大きい。

## 【0072】(6) キャスト塗工の操作性

○：剥離もよく、スピードも早い。

△：やや剥離が悪く、スピードもやや遅い。

×：剥離が悪く、スピードが遅い。

【0073】(7) 感熱記録体の光沢度をTAPPI T-480に従って測定した。

【0074】(8) パターンを20枚印字後のプリンターヘッドの様子を目視観察し、ヘッドの汚れを目視観察

する。

○：ヘッドに汚れはない。

△：ヘッドに白い汚れがわずかに付いている。

×：ヘッドに白い汚れがかなり付いている。

【0075】

【表1】

	透気度 (秒)	印字濃度 0 0.15 0.25	画質	保存性(%) 耐可塑 耐酸	機械 適性	操業 性	光沢 度(%)	ヘッド 汚れ
実施例1	300	0.04 0.65 1.80	◎	95 95	○	○	96	○
実施例2	320	0.04 0.60 1.79	◎	90 98	○	○	95	○
実施例3	300	0.04 0.64 1.78	◎	96 95	△	○	94	○
実施例4	300	0.04 0.68 1.82	◎	94 94	○	○	98	△
実施例5	210	0.04 0.63 1.74	○	93 92	○	○	91	○
実施例6	8100	0.04 0.58 1.73	◎	102 104	○	○	97	○
実施例7	300	0.04 0.64 1.79	◎	94 96	○	○	96	○
実施例8	300	0.04 0.63 1.77	○	91 90	○	○	91	○
実施例9	300	0.04 0.70 1.85	◎	92 93	△	○	94	○
実施例10	300	0.04 0.57 1.72	◎	96 96	○	△	95	○
実施例11	300	0.04 0.63 1.78	○	95 95	○	○	91	○
実施例12	300	0.04 0.64 1.78	◎	95 95	○	○	92	○
比較例1	300	0.04 0.48 1.58	×	87 84	○	—	45	○
比較例2	300	0.04 0.64 1.77	◎	95 95	○	×	81	○
比較例3	300	0.25 0.66 1.76	○	94 94	○	○	91	○
比較例4	300	0.12 0.66 1.75	◎	93 94	○	○	93	○
比較例5	300	0.04 0.57 1.72	◎	88 87	○	○	96	○
比較例6	320	0.04 0.55 1.70	◎	70 98	○	○	95	○
比較例7	300	0.04 0.63 1.79	◎	95 95	×	×	85	○
比較例8	300	0.05 0.65 1.79	◎	88 92	○	○	95	×

【0076】

【発明の効果】本発明の感熱記録体は表1の結果から明らかなように、白色度や保存性の低下がなく、光沢の高

い、機械適性および印字時の画質に優れた感熱記録体であった。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H026 AA07 BB01 CC05 CC10 DD38  
DD42 FF11 FF13 GG06 HH03  
HH05 HH07  
4D075 AE03 AE27 BB24Z BB36Z  
BB93Z CA09 CA48 CB04  
DA04 DB18 DB20 DB31 DC27  
EA06 EA07 EA13 EB07 EB10  
EB12 EB13 EB14 EB15 EB19  
EB20 EB22 EB38 EB51 EC07  
EC54 EC60